

**CERAMIC GREEN SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD**

**Publication number:** JP2002179925  
**Publication date:** 2002-06-26  
**Inventor:** OTSUKI TAKEHIKO; YOSHIDA YOSHIKAZU;  
KOMATSU YUTAKA; MORIMOTO MASASHI  
**Applicant:** MURATA MANUFACTURING CO  
**Classification:**  
**- international:** *C08J5/18; C04B35/622; C04B35/632; C08K3/22;  
C08K3/24; C08K5/10; C08K5/521; C08L101/00;  
C08J5/18; C04B35/622; C04B35/63; C08K3/00;  
C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00;  
C04B35/622; C04B35/632; C08J5/18; C08K3/22;  
C08K3/24; C08K5/10; C08K5/521*  
**- European:**  
**Application number:** JP20000377801 20001212  
**Priority number(s):** JP20000377801 20001212

Report a data error here

**Abstract of JP2002179925**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic green sheet and its manufacturing method having excellent cutting characteristics, which are possible to ensure them a high yield, because even when a laminated contact bonding material formed by laminating and contact bonding is cut by so-called force-cutting, a cutting method to shear off a small chip element, its breaking and lack, or bias cutting hardly occurs. **SOLUTION:** A composition for the ceramic green sheet comprises a ceramic powder, a bonding agent resin, a plasticizer added in an amount one than a saturated amount to the resin, and a solvent. As the ceramic powder is used at least one selected from the group consisting of alumina, barium titanate, ferrite, lead titanate zirconate, and zinc oxide. As the bonding agent resin is used at least one selected from the group consisting of a polyvinyl butyral resin, a polyvinyl acetate resin, a polyvinyl alcohol resin, an acrylic resin, and a urethane resin. As the plasticizer is used at least one selected from the group consisting of a phthalate ester, a phosphate ester, a fatty ester and a glycol derivative.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179925

(P2002-179925A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 4 B 35/622		C 0 8 J 5/18	C E R 4 G 0 3 0
35/632			C F F 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 K 3/22	
	C F F	3/24	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-377801(P2000-377801)

(22) 出願日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 大槻 健彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 吉田 義和

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 100092071

弁理士 西澤 均

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層、圧着することにより形成される積層圧着体を、いわゆる押し切りの切断方法で切断して、小型のチップ素子を切り出すような場合にも、割れや欠けが生じたり、あるいは斜め切断が生じたりすることが少なく、高い歩留まりを確保することが可能な、切断特性に優れたセラミックグリーンシート及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミック粉末と、結合剤樹脂と、結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加された可塑剤と、溶剤とを含有する組成とする。また、セラミック粉末として、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を用い、結合剤樹脂として、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を用い、可塑剤として、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック粉末と、結合剤樹脂と、前記結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加された可塑剤と、溶剤とを含有することを特徴とするセラミックグリーンシート。

【請求項2】前記セラミック粉末が、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記結合剤樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記可塑剤が、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のセラミックグリーンシート。

【請求項3】前記セラミック粉末100重量部に対して、前記結合剤樹脂5～20重量部と、可塑剤2.5～20重量部とを含有することを特徴とする請求項1又は2記載のセラミックグリーンシート。

【請求項4】セラミック粉末と、結合剤樹脂と、前記結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加された可塑剤と、溶剤とを含有するスラリーをシート状に成形することを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項5】前記セラミック粉末が、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記結合剤樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記可塑剤が、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項6】前記セラミック粉末100重量部に対して、前記結合剤樹脂5～20重量部と、可塑剤2.5～20重量部とを含有するスラリーをシート状に成形することを特徴とする請求項4又は5記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、積層セラミック電子部品の製造に用いられるセラミックグリーンシート及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】積層タイプのセラミックコンデンサ、セラミックインダクタ、セラミックバリスタなどの積層セラミック電子部品は、通常、所定の位置に電極が印刷さ

れたセラミックグリーンシートを所定枚数積層するとともに、必要に応じて、電極の印刷されていないセラミックグリーンシートを前記電極が印刷されたセラミックグリーンシートを積層した積層体の上下両面側に積層し、全体を圧着した後、積層圧着体を所定の位置でカットして多数個のチップ状素子を切り出した後、所定の条件で焼成する工程を経て製造されている。

【0003】これらの積層セラミック電子部品の製造に用いられるセラミックグリーンシートは、通常、セラミック粉末に、バインダー樹脂、可塑剤、分散剤などを添加するとともに、さらに、アルコール類、芳香族類、ケトン類などの溶剤を添加し、ボールミルなどにより混練することによりスラリーを調製し、このスラリーを、ドクターブレード法などの方法により、キャリアフィルムの上に、10～100 $\mu$ mの厚さでシート状に成形することにより作製されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のセラミックグリーンシートにおいては、その組成が、成形性、積層性、焼結性、焼結体の電気的特性などに重点において定められている。そのため、セラミックグリーンシートを積層、圧着した積層圧着体をカットして、多数個のチップ状素子を切り出す工程において、図1(a)、(b)に示すように、切断刃1を積層圧着体2に上方から押し当てて切断する、いわゆる、押し切りの方法で積層圧着体2を切断した場合、切断面などに割れや欠けが生じたり、あるいは斜め切断が生じたりして、不良品が発生し、歩留まりが低下するという問題点がある。特に、切り出されるチップ素子のサイズが1.6mm×0.8mm×0.8mm以下の小型部品の場合、この傾向はさらに大きくなる。

【0005】それゆえ、小型のチップ素子を切り出す場合には、押し切りの切断方法よりもコストのかかる、ダイシングマシンを用いた切断方法を採用することが必要になり、製品コストを押し上げる要因になるという問題点がある。

【0006】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、積層、圧着することにより形成される積層圧着体を、いわゆる押し切りの切断方法で切断して、小型のチップ素子を切り出すような場合にも、割れや欠けが生じたり、あるいは斜め切断が生じたりすることが少なく、高い歩留まりを確保することが可能な、切断特性に優れたセラミックグリーンシート及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明のセラミックグリーンシートは、セラミック粉末と、結合剤樹脂と、前記結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加された可塑剤と、溶剤とを含有することを特徴としている。

【0008】可塑剤を結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加した組成とすることにより、セラミックグリーンシートを積層、圧着した積層圧着体を切断する工程において、飽和量を超える可塑剤が界面や粒子間に滲み出し、潤滑作用を果たすため、積層圧着体を切断する場合に、割れや欠け、あるいは斜め切断が発生することを抑制することが可能になり、製造される積層セラミック電子部品の良品率を向上させることが可能になる。なお、本願発明において、可塑剤の結合剤樹脂に対する飽和量とは、例えば、鎖状の結合剤樹脂の分子内に入り込むことが可能な可塑剤の最大量を意味する概念である。

【0009】また、請求項2のセラミックグリーンシートは、前記セラミック粉末が、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記結合剤樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記可塑剤が、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴としている。

【0010】セラミック粉末、結合剤樹脂、及び可塑剤として、上述のような物質を用いることにより、さらに確実に切断特性を向上させることが可能になる。

【0011】また、請求項3のセラミックグリーンシートは、前記セラミック粉末100重量部に対して、前記結合剤樹脂5〜20重量部と、可塑剤2.5〜20重量部とを含有することを特徴としている。

【0012】本願発明のセラミックグリーンシートにおいては、可塑剤の添加割合は、可塑剤の種類と結合剤樹脂の種類との関係で変動するものであるが、セラミック粉末100重量部に対して、結合剤樹脂を5〜20重量部、可塑剤を2.5〜20重量部とすることにより、本願発明の基本的な効果を得ることができる場合が多く、成形性、積層性などを確保しつつ、切断特性を向上させることが可能になる。

【0013】また、本願発明（請求項4）のセラミックグリーンシートの製造方法は、セラミック粉末と、結合剤樹脂と、前記結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加された可塑剤と、溶剤とを含有するスラリーをシート状に成形することを特徴としている。

【0014】セラミック粉末と、結合剤樹脂と、前記結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加された可塑剤と、溶剤とを含有するスラリーをシート状に成形することにより、特別な設備などを必要とすることなく、効率よく、切断特性に優れたセラミックグリーンシートを製造することが可能になる。

【0015】また、請求項5のセラミックグリーンシートの製造方法は、前記セラミック粉末が、アルミナ、チ

タン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記結合剤樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、前記可塑剤が、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴としている。

10 【0016】セラミック粉末、結合剤樹脂、及び可塑剤として、上述のような物質を用いてスラリーを調製し、これを成形することにより、確実に、切断特性にすぐれたセラミックグリーンシートを製造することが可能になる。

【0017】また、請求項6のセラミックグリーンシートの製造方法は、前記セラミック粉末100重量部に対して、前記結合剤樹脂5〜20重量部と、可塑剤2.5〜20重量部とを含有するスラリーをシート状に成形することを特徴としている。

20 【0018】本願発明のセラミックグリーンシートの製造方法においては、可塑剤の添加割合は、可塑剤の種類と結合剤樹脂の種類との関係で変動するものであるが、セラミック粉末100重量部に対して、結合剤樹脂5〜20重量部と、可塑剤2.5〜20重量部とを含有するスラリーを用い、これをシート状に成形することにより、本願発明の基本的な効果を得ることが可能なセラミックグリーンシートを製造できる場合が多く、成形性、積層性に優れ、かつ、積層圧着体を切断する場合の切断特性に優れたセラミックグリーンシートを効率よく製造することが可能になる。

30 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本願発明の実施の形態を示してその特徴とするところをさらに詳しく説明する。

【0020】まず、

①セラミック粉末として、平均粒径0.8 $\mu$ m以下の酸化亜鉛粉末100重量部と、

②結合剤樹脂として、ブチラル化度68%のポリビニルブチラル14重量部と、

③可塑剤として、ジエチルヘキシルフタレート7.7重量部（結合剤樹脂に対する重量割合で55wt%）とを溶剤（この実施形態では、トルエンとエタノールの混合液を80重量部の割合で添加）とともに混練し、スラリーを調製した。

【0021】なお、このスラリーにおいては、可塑剤であるジエチルヘキシルフタレートは、結合剤樹脂であるポリビニルブチラルに対して、重量割合で50wt%（すなわち、ここでは7.0重量部）が溶解し、残り（7.7-7.0=0.7重量部）は、溶解せず、析出した状態となる。

50 【0022】それから、上記のようにして調製したスラ

リーを、ドクターブレード法によりシート状に成形することにより、厚みが50 $\mu$ mのセラミックグリーンシートを作製した。

【0023】そして、このセラミックグリーンシートに、内部電極（電極形成用の導電性ペースト）を所定のパターンで印刷し、端部を切断して所定の寸法に裁断した後、所定枚数積層し、圧着して、積層圧着体を形成した。

【0024】それから、この積層圧着体を切断して、寸法が、長さ2mm×幅1mm×高さ1mmの個々のチップ素子を多数個切り出した。なお、積層圧着体を切断するにあたっては、図1(a)、(b)に示すように、切断刃1を上方から積層圧着体2に押し当てて切断する、いわゆる、押し切りの切断方法を用いた。その結果、割れ、欠けなどの切断不良や、斜め切断を生じることなく、積層圧着体から個々のチップ素子を効率よく切り出すことができた。

\*【0025】また、上記実施形態と同じ条件で、可塑剤であるジ-2-エチルヘキシルフタレート（結合剤樹脂に対する重量割合で45wt%、51wt%、55wt%（上記実施形態と同じ）、60wt%、80wt%、100wt%、110wt%）で異ならせて調製したスラリーを、ドクターブレード法によりシート状に成形して、厚みが50 $\mu$ mのセラミックグリーンシートを作製した。そして、このセラミックグリーンシートを用いて、上記実施形態の場合と同様の条件で積層圧着体を形成し、押し切りの切断方法により積層圧着体を切断した。

【0026】このときに、切断面に割れや欠けが認められたチップ素子の割合（断面不良率）、斜め切断の発生したチップ素子の割合（斜め切断不良率）、及び切断抵抗の値を表1に併せて示す。

【0027】

\* 【表1】

	可塑剤添加量(wt%)						
	45	51	55	60	80	100	110
断面不良率 (%)	10	0	0	0	0	0	取り扱い不可
斜め切断不良率 (%)	32	0	0	0	0	0	
切断抵抗 (kg/mm)	0.87	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15	

【0028】表1に示すように、可塑剤添加量を、結合剤樹脂に対する重量割合で51wt%（結合剤樹脂に対する飽和量の1.02倍）～100wt%（結合剤樹脂に対する飽和量の2.0倍）の範囲で添加したスラリーを成形することにより作製したセラミックグリーンシートを用いた場合には、積層圧着体を切断した場合の、断面不良率及び斜め切断不良率がいずれも0%で、切断抵抗も0.22kg/mm以下であった。これに対して、添加量が45wt%（結合剤樹脂に対する飽和量に達しない添加量）の場合には、断面不良率が10%、斜め切断不良率が32%の割合で発生した。また、可塑剤の添加量が110wt%（結合剤樹脂に対する飽和量の2.2倍）の場合には、セラミックグリーンシートが取り扱いえない状態となり、積層圧着体を形成することができなかった。

【0029】なお、上述のように、可塑剤を結合剤樹脂に対する重量割合で51wt%（結合剤樹脂に対する飽和量の1.02倍）～100wt%（結合剤樹脂に対する飽和量の2.0倍）の範囲で添加した場合に、断面不良率及び斜め切断不良率が0%となるのは、飽和量を超える可塑剤が界面や粒子間に滲み出し、潤滑剤の作用を果たし、切断抵抗が小さくなることによるものと考えられる。

【0030】なお、上記実施形態では、結合剤樹脂としてブチラール化度68%のポリビニルブチラールを用い、可塑剤としてジ-2-エチルヘキシルフタレートを

用いているので、上述のような可塑剤の添加量（結合剤樹脂に対する重量割合で51wt%～100wt%）で好ましい結果が得られているが、可塑剤の種類と結合剤樹脂の種類との関係で、具体的な添加割合（すなわち、結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合）は変動する。

【0031】ただし、通常は、セラミック粉末100重量部に対して、結合剤樹脂を5～20重量部、可塑剤を2.5～20重量部の割合とすることにより、本願発明の基本的な効果を得ることができる場合が多い。

【0032】なお、本願発明においては、結合剤樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂の他、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などを単独で又は組み合わせて用いることが可能であり、また、可塑剤として、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体などを単独で又は組み合わせて用いることが可能である。

【0033】また、上記実施形態では、セラミック粉末として、酸化亜鉛粉末を用いた場合を例にとって説明したが、セラミック粉末の種類はこれに限定されるものではなく、例えば、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛などを単独でまたは組み合わせて用いることが可能である。

【0034】本願発明は、さらにその他の点においても、上記実施形態に限定されるものではなく、溶剤の種

類、スラリーをシート状に成形するための具体的な方法などに関し、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

#### 【0035】

【発明の効果】上述のように、本願発明（請求項1）のセラミックグリーンシートは、可塑剤を結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合で添加した組成としているので、セラミックグリーンシートを積層、圧着した積層圧着体を切断する工程において、飽和量を超える可塑剤が界面や粒子間に滲み出して潤滑作用を果たすため、切断工程で積層圧着体に割れや欠け、あるいは斜め切断が発生することを抑制することが可能になり、製造される積層セラミック電子部品の良品率を向上させることができる。

【0036】また、請求項2のセラミックグリーンシートのように、セラミック粉末として、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を用い、結合剤樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を用い、可塑剤として、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いた場合、確実に切断特性を向上させることが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0037】また、可塑剤の添加割合は、可塑剤の種類と結合剤樹脂の種類との関係で変動するものであるが、通常は、請求項3のセラミックグリーンシートのように、セラミック粉末100重量部に対して、結合剤樹脂を5～20重量部、可塑剤を2.5～20重量部とすることにより、本願発明の基本的な効果を得ることができる場合が多く、成形性、積層性などを確保しつつ、切断特性を向上させることが可能になる。

【0038】また、本願発明（請求項4）のセラミックグリーンシートの製造方法は、セラミック粉末と、結合剤樹脂と、前記結合剤樹脂に対する飽和量を超える割合

で添加された可塑剤と、溶剤とを含有するスラリーをシート状に成形するようにしているので、特別な設備などを必要とすることなく、効率よく、切断特性に優れたセラミックグリーンシートを製造することが可能になる。

【0039】また、請求項5のセラミックグリーンシートの製造方法のように、セラミック粉末として、アルミナ、チタン酸バリウム、フェライト、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を用い、結合剤樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を用い、可塑剤として、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いてスラリーを調製し、これを成形するようにした場合、確実に、切断特性にすぐれたセラミックグリーンシートを製造することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0040】また、本願発明のセラミックグリーンシートの製造方法においては、可塑剤の添加割合は、可塑剤の種類と結合剤樹脂の種類との関係で変動するものであるが、通常は、請求項6のセラミックグリーンシートの製造方法のように、セラミック粉末100重量部に対して、結合剤樹脂5～20重量部と、可塑剤2.5～20重量部とを含有するスラリーを用い、これをシート状に成形することにより、本願発明の基本的な効果を得ることが可能なセラミックグリーンシートを製造できる場合が多く、成形性、積層性に優れ、かつ、積層圧着体を切断する場合の切断特性に優れたセラミックグリーンシートを効率よく製造することが可能になる。

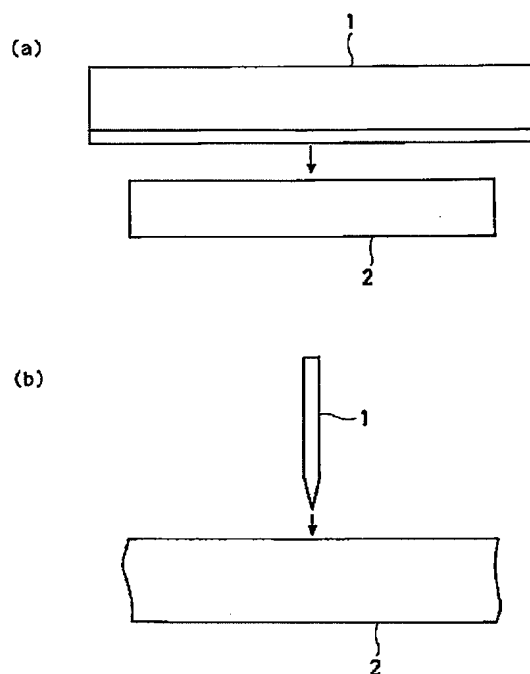
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の一実施形態にかかるセラミックグリーンシートを用いて形成した積層圧着体を切断する方法を示す図であり、(a)は正面図、(b)は側面図である。

#### 【符号の説明】

- |   |       |
|---|-------|
| 1 | 切断刃   |
| 2 | 積層圧着体 |

【図 1】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K	3/22	C 0 8 K	5/10
	3/24		5/521
	5/10	C 0 4 B	35/00
	5/521		G
			1 0 8
(72) 発明者	小松 裕	F ターム (参考)	4F071 AA28 AA29 AA30 AA33 AA53
	京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式		AB29 AC10 AC15 AE04 BC01
	会社村田製作所内		4G030 AA10 AA16 AA17 AA27 AA32
(72) 発明者	森本 正士		AA36 AA40 BA04 BA09 BA12
	京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式		CA03 CA08 GA14 GA15 GA17
	会社村田製作所内		PA22
			4J002 BE021 BE061 BF021 BG041
			BG051 CK021 DE106 DE116
			DE146 DE186 EH017 EH147
			EW047 FD027